

PENGARUH JENIS PREKURSOR TERHADAP KARAKTERISTIK MINERALOGI DAN MIKROSTRUKTUR ZIRKONIA NANO DENGAN METODE TEMPLAT

*Effect of Precursor on The Mineralogy and Microstructure Characteristic
of Nano Zirconia by Template Method*

Naili Sofiyaningsih^{*)}, Suhandi^{*)}, Rifki Septawendar^{*)}

^{*)}kontributor utama ^{**)}kontributor anggota

Balai Besar Keramik

Jl. Jend Ahmad Yani 392, Bandung, Indonesia

Naskah masuk: 7 Juni 2020, Revisi: 24 Juni 2020, Diterima: 14 Juli 2020

ABSTRAK



irkonia (ZrO_2) nano telah berhasil disintesis dari prekursor $\text{Zr}(\text{OH})_4$ dan ZrOCl_2 menggunakan metode templat. Polivinil alkohol ditambahkan sebagai templat atau surfaktan untuk mengontrol ukuran partikel. Prekursor zirkonia direaksikan dengan polivinil alkohol secara stokiometri dan non stokiometri dalam pelarut air pada pH 4 dan kemudian dikalsinasi pada suhu 800°C . Hasil sintesis menunjukkan bahwa jenis prekursor mempengaruhi karakteristik mineral dan mikrostruktur ZrO_2 nano yang dihasilkan. Reaksi antara prekursor $\text{Zr}(\text{OH})_4$ dengan polivinil alkohol pada pH 4 menghasilkan fasa tetragonal zirkonia berbentuk batang nano dengan diameter 100 nm dan panjang 500 nm - $1\mu\text{m}$ serta bentuk agglomerat memanjang yang terdiri atas partikel-partikel nano berukuran <100 nm. Sementara itu, reaksi antara prekursor ZrOCl_2 dengan polivinil alkohol pada pH 4 membentuk fasa monoklinik zirkonia dengan bentuk mikrostruktur batang-batang nano dengan diameter 10~100 nm dan panjang 100~500 nm, aglomerasi partikel-partikel nano berukuran <100 nm, dan bentuk lembaran yang menumpuk.

Kata Kunci: ZrO_2 nano, metode templat, polivinil alkohol, tetragonal, monoklinik zirkonia.

ABSTRACT



ano zirconia were successfully synthesized from $\text{Zr}(\text{OH})_4$ dan ZrOCl_2 using a template method. Polyvinyl alcohol was added as a template or a surfactant to control the particle size of nano zirconia. Zirconia precursors were reacted with polyvinil alcohol at a stoichiometric and nonstoichiometric ratio in water solvent at about pH 4 and then calcined at a temperature of 800°C . The result showed the precursor types obviously affected the

mineralogy and microstructure characteristics of nano zirconia. The reaction between $Zr(OH)_4$ and polyvinyl alcohol produces tetragonal zirconia in the form of nanorods with a diameter of 100 nm and 500 nm - 1 μ m in length, and elongated agglomerates consisting of nanoparticles less than 100 nm in sizes. Meanwhile, the reaction between $ZrOCl_2$ precursor with polyvinyl alcohol at pH 4 led to formation of monoclinic zirconia with microstructures such as nanorods with diameter of 10~100 nm and 100~500 nm in length, agglomeration of nanoparticles <100 nm, and packing sheets.

Keywords: nano zirconia, template method, polyvinyl alcohol, tetragonal, monoclinic zirconia

I. PENDAHULUAN

Meningkatnya kebutuhan terhadap produk-produk yang mengandung komponen zirkonia terutama dalam ukuran partikel nano menjadikannya sebagai material dengan permintaan yang cukup tinggi. Zirkonia (ZrO_2) nano memiliki sifat yang unik diantaranya stabilitas termal yang baik, konduktivitas termal yang rendah, sifat mekanik yang baik, dan kestabilan fasa [1]. ZrO_2 nano banyak digunakan sebagai pigmen dalam industri keramik [2], pelapis tahan panas [3], *cutting tools* [3], komponen pesawat terbang [4], sensor oksigen, dan NO_x , katalis dan penyangga katalis [5]. Selain itu, ZrO_2 nano terstabilkan juga cocok untuk sistem konversi energi suhu tinggi karena kemampuan hantaran ion oksigennya yang tinggi dan stabilitas jangka panjang yang baik [1,6]. ZrO_2

nano, terutama dalam bentuk *yttrium tetragonal zirconia polycrystal*, *zirconia-toughened alumina*, *magnesia partially stabilized zirconia*, digunakan sebagai bahan pembuatan mahkota gigi tiruan, restorasi dan implan gigi [7,8,9,10]. ZrO_2 nano sangat prospektif dalam bidang biomedis karena diketahui memiliki sifat antikanker, antioksidan, dan antimikroba [11,12].

ZrO_2 nano dapat disintesis melalui berbagai metode sesuai prekursor dan bentuk morfologi yang diinginkan. Metode tersebut antara lain metode templat sol-gel, solvothermal, presipitasi, hidrotermal, *plasma spraying*, dan lain sebagainya [6, 13, 14, 15].

Metode templat digunakan untuk mensintesis material nano karena efektivitasnya yang baik, tidak

memerlukan persiapan khusus, dan mudah diimplementasikan. Metode ini biasanya menggunakan garam terlarut dan senyawa organologam sebagai prekursor dan pelarut berbasis organik atau alkohol dengan penambahan aditif sebagai templat. Templat yang digunakan dapat berupa templat keras (*hard template*) atau templat lunak (*soft template*). Templat keras disiapkan sebelum reaksi, memiliki kemampuan reproduksibilitas dan stabilitas yang tinggi namun proses penghilangannya dapat menyebabkan kerusakan struktur. Templat lunak ditambahkan setelah terjadinya reaksi, mudah dihilangkan tanpa merusak struktur dan dapat berbentuk surfaktan, polimer atau biopolimer [16].

Polimer rantai panjang seperti poliakrilamid, polivinil pirolidon, polivinil alkohol, dan polietilen glikol banyak digunakan sebagai templat karena berat molekulnya yang besar, stabil, dan memiliki struktur molekular yang beragam. Dalam proses sintesis, polimer dan prekursor akan berinteraksi satu sama lain, menghambat atau mengendalikan nukleasi dan pertumbuhan kristal sehingga dapat mengubah morfologi, ukuran, dan distribusi partikel [17].

Beberapa penelitian terdahulu melaporkan sintesis ZrO_2 nano dengan polimer sebagai templat. Aysar dkk melaporkan sintesis ZrO_2 nano dari garam zirkoniuim (IV) asetat dengan polivinil pirolidon sebagai templat pada suhu 600°C - 900°C . Hasil penelitian menunjukan terbentuknya ZrO_2 ukuran 7 to 32 nm [6].

Pada tahun 2017, Shadiya dkk berhasil melakukan sintesis ZrO_2 nano dari prekursor garam zirkonium (IV) klorida dengan campuran isopropil alkohol dan polivinil alkohol sebagai templat pada suhu 600°C - 800°C sehingga menghasilkan serbuk t- ZrO_2 ukuran rata-rata 5 nm dan m- ZrO_2 ukuran 15 nm [18].

Septawendar dkk juga berhasil mensintesis material nano ZrO_2 satu dimensi (1D) dari zirkonium hidroksida sebagai prekursor dan glikol sebagai pengarah struktur pada suhu 800°C . Hasil penelitian menunjukkan terbentuknya fase t- ZrO_2 dan m- ZrO_2 satu dimensi (1D) dengan bentuk *nanorod* dan *nanotube* dengan luas permukaan $48.305\text{ m}^2/\text{g}$ dan $47.283\text{ m}^2/\text{g}$ [19].

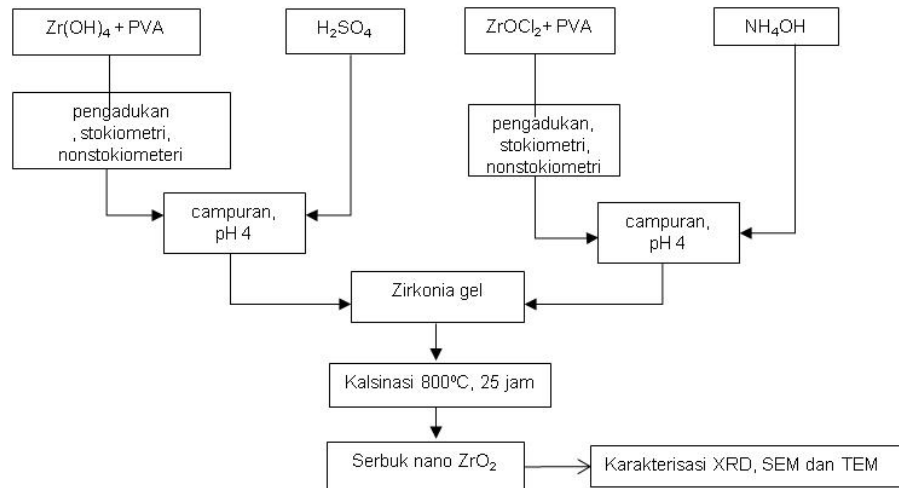
Pada penelitian ini, sintesis ZrO_2 nano telah dilakukan menggunakan bahan prekursor garam zirkonium

hidroksidanya. Sintesis dilakukan melalui metode templat dengan polivinil alkohol 33000. Pemilihan PVA sebagai templat berdasarkan sifatnya yang baik. PVA memiliki daya perekat yang baik, larut dalam air, dapat terbiodegradasi, biokompatibel, dan tidak beracun [20]. Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh jenis prekursor ZrO_2 terhadap karakteristik mineralogi dan mikrostruktur ZrO_2 nano yang dihasilkan.

II. METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian dilakukan di laboratorium Balai Besar Keramik Bandung. Bahan yang digunakan adalah zirkonium hidroksida ($\text{Zr}(\text{OH})_4$) yang merupakan hasil pengolahan dari pasir zirkon dan garam zirkonium (IV) oksida klorida (ZrOCl_2) p.a sebagai prekursor. Bahan polivinil alkohol (PVA) 33000 teknis digunakan sebagai templat, dan akuades sebagai pelarut. Untuk proses pengaturan pH digunakan larutan NH_4OH dan H_2SO_4 p.a. Semua bahan p.a yang digunakan tanpa pemurnian lebih lanjut.

Sejumlah $\text{Zr}(\text{OH})_4$ dilarutkan dengan akuades. Selanjutnya direaksikan dengan larutan polivinil alkohol menurut perbandingan stokiometri dan nonstokiometri (PVA berlebih) dalam gelas beaker sambil diaduk dengan kecepatan tertentu. Hasil reaksi kemudian ditambahkan larutan asam sulfat sehingga mencapai sekitar pH 4 dan membentuk gel. Dengan metode yang sama, prekursor ZrOCl_2 direaksikan dengan PVA kemudian ditambahkan larutan amonia sehingga mencapai sekitar pH 4. Hasil sintesis selanjutnya dikalsinasi pada suhu 800°C selama 25 jam sehingga terbentuk serbuk ZrO_2 nano berwarna putih. Karakterisasi hasil penelitian dilakukan dengan metode difraksi sinar X untuk mengetahui jenis fasa kristal yang terbentuk dan menggunakan mikroskop pemindai elektron (*Scanning Electron Microscope*) dan mikroskop penyebar elektron (*Transmission Electron Microscope*) untuk mengetahui mikrostruktur ZrO_2 yang terbentuk. Secara skematis, proses sintesis ZrO_2 nano ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Proses sintesis ZrO_2 nano

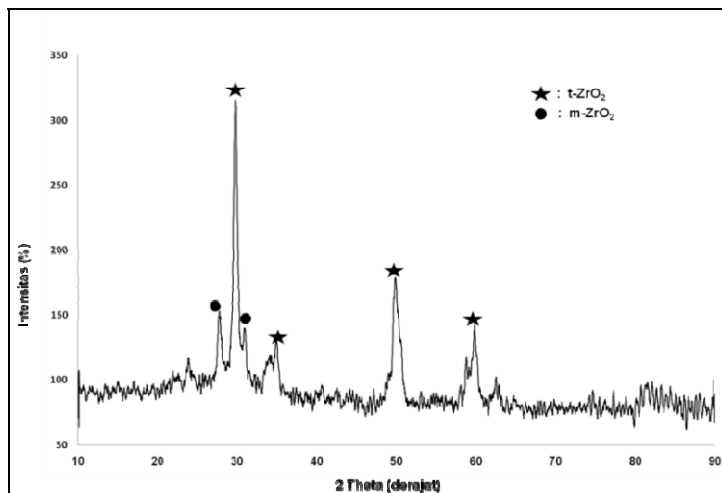
III. HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Hasil Analisis Difraksi Sinar X

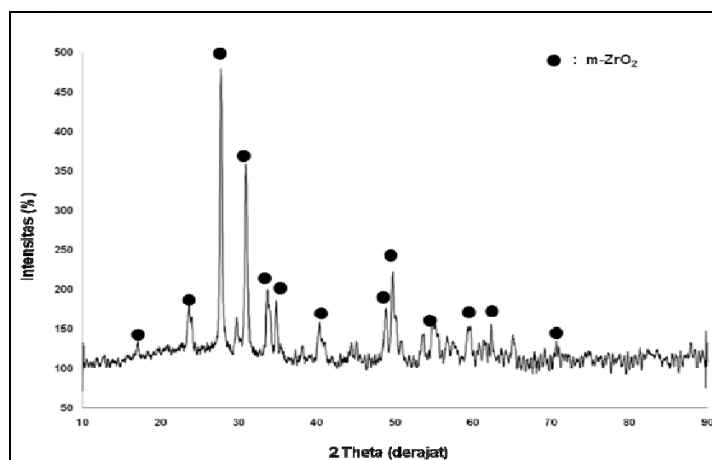
Pola difraktogram serbuk ZrO_2 nano yang disintesis dari prekursor Zr(OH)_4 dengan polivinil alkohol sebagai templat diperlihatkan pada Gambar 2. Dari hasil pengamatan terlihat bahwa serbuk ZrO_2 nano yang dihasilkan memiliki kemurnian dan tingkat kristalinitas yang sangat baik. Hasil analisis XRD dan berdasarkan PDF2 No. 800965 and 830943, menunjukkan bahwa fase utama dalam sampel sesuai dengan struktur khas tetragonal zirkonia, dengan puncak-puncak utama pada sudut difraksi 2θ $29,84^\circ$; $35,02^\circ$; $45,7^\circ$ dan $59,89^\circ$. Puncak difraksi pada sudut 2θ $27,91^\circ$ dan $31,05^\circ$ memperlihatkan terbentuknya fasa monlinik zirkonia

dalam jumlah kecil yang ditunjukkan dengan puncak intensitas rendah.

Gambar 3 memperlihatkan pola difraktogram serbuk ZrO_2 nano yang disintesis dari prekursor ZrOCl_2 . Berbeda dengan hasil XRD sebelumnya, ZrO_2 nano yang dihasilkan memiliki pola difraktogram yang khas untuk fasa m- ZrO_2 sesuai dengan database PDF2 No. No. 800965 and 830943. Hal ini dibuktikan adanya puncak-puncak difraksi pada sudut 2θ $17,19^\circ$; $23,69^\circ$; $27,76^\circ$; $31,02^\circ$; $34,87^\circ$; $40,37^\circ$; $40,37^\circ$; $45,15^\circ$; $49,75^\circ$; $55,25^\circ$; $59,72^\circ$; $62,42^\circ$; $65,17^\circ$ dan $70,69^\circ$. Dari hasil analisis XRD tersebut dapat disimpulkan bahwa prekursor dapat memberikan efek yang signifikan terhadap pembentukan fasa kristal ZrO_2 nano.



Gambar 2. Difraktogram ZrO₂ nano dengan prekursor Zr(OH)₄ pada suhu 800°C



Gambar 3. Difraktogram ZrO₂ nano dengan prekursor ZrOCl₂ pada suhu 800°C

4.2 Hasil Analisis Mikrostruktur dengan SEM dan TEM

Interaksi antara prekursor dan PVA terjadi melalui ikatan hidrogen antara kedua hidroksil kelompok prekursor dan PVA. Fenomena ini kemudian diaktifkan atau dipercepat dengan pemanasan, menghasilkan metalorganik dari zirkonium dan pelepasan molekul air sebagaimana

ditunjukkan oleh Gambar 4. Menurut hasil analisis struktur mikro, pH prekursor mempengaruhi interaksi antara prekursor dan PVA. Zr(OH)₄ mempunyai sifat basa, ketika direaksikan dengan asam dan terjadi penurunan pH, akan terbentuk dua senyawa yaitu ZrO(OH)₂ dan ZrO(OH)₂.H₂O [21]. Spesies ZrO(OH)₂ akan berinteraksi dengan PVA melalui

ikatan hidrogen, dan memungkinkan produk akhir ZrO_2 memiliki struktur satu dimensi menyerupai PVA seperti berbentuk menyerupai batang atau aglomerasi memanjang. Selain ikatan hidrogen, interaksi lainnya yang kemungkinan terjadi antara $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ dengan PVA adalah adanya ikatan kovalen koordinasi antara donor elektron $\ddot{\text{O}}$ dari gugus OH terhadap atom pusat Zr. Adapun $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ yang mengandung hidrat sulit berinteraksi secara ikatan hidrogen dengan PVA karena terhalang oleh rintangan hidrat, namun hidrat ini akan hilang setelah pemanasan di atas 400°C . Namun demikian, mikrosotruktur ZrO_2 yang dihasilkan akan berbeda dengan spesies $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ tanpa hidrat, yakni kemungkinan terbentuknya partikel-partikel nano 3D yang halus dan beraglomerasi menumpuk tidak memanjang.

Gambar 4 menunjukkan hasil SEM dan TEM ZrO_2 nano dari prekursor $\text{Zr}(\text{OH})_4$ yang direaksikan dengan PVA secara stokiometri (4a-d) dan non stokiometri/berlebih (4e-h). Dari hasil SEM terlihat adanya partikel-partikel berukuran nano yang tersebar sepanjang permukaan dengan ukuran dan bentuk yang

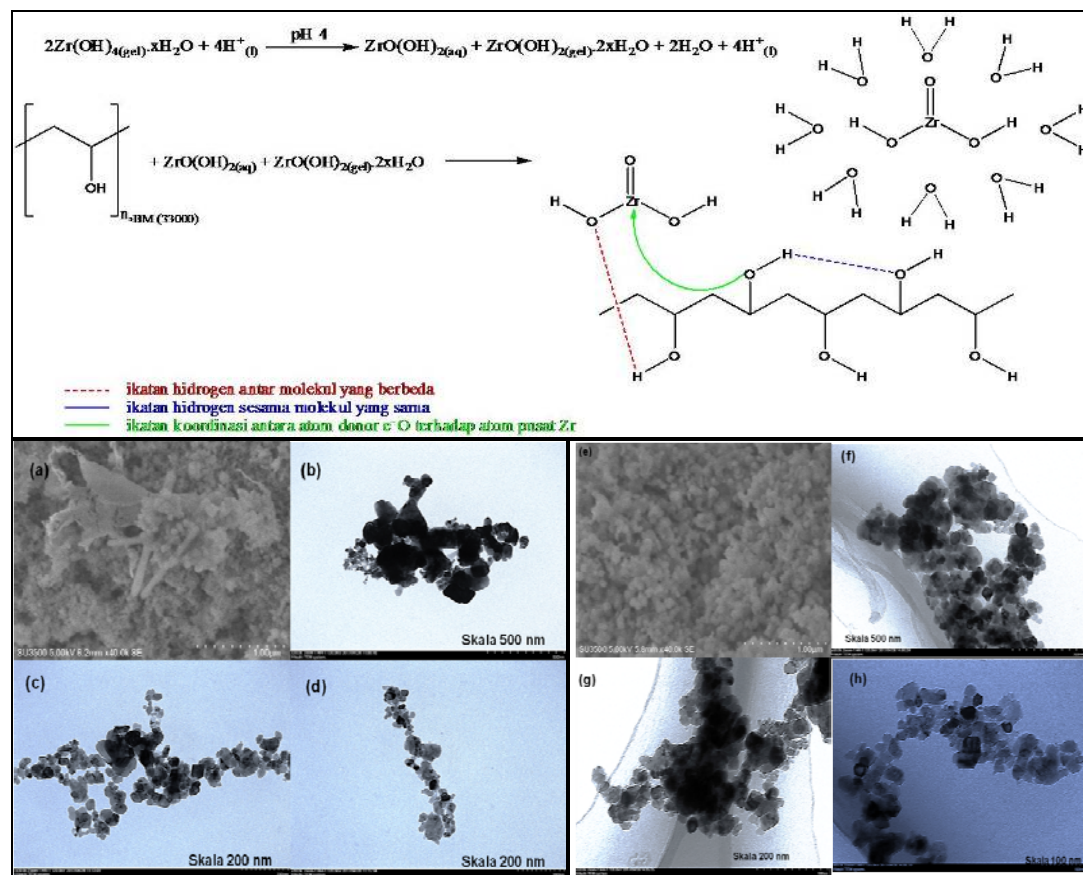
seragam. Pada reaksi $\text{Zr}(\text{OH})_4$ dengan PVA secara stokiometri teramati adanya partikel nano berbentuk batang dengan diameter 100 nm dan panjang 500 nm - $1\mu\text{m}$, sedangkan pada reaksi nonstokiometri teramati adanya partikel berbentuk agglomerat memanjang yang terdiri atas partikel-partikel nano dengan ukuran <100 nm. Hasil *nanorod* ZrO_2 dalam penelitian ini identik dengan ZrO_2 *nanorod* yang dilaporkan oleh Septawendar dkk.

Berbeda dengan $\text{Zr}(\text{OH})_4$ mempunyai sifat basa, ketika ZrOCl_2 yang bersifat asam direaksikan dengan basa sampai dengan pH 4, maka senyawa yang terbentuk selanjutnya adalah $\text{ZrO}(\text{OH})_2$. Spesies $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ tersebut berinteraksi dengan PVA melalui ikatan hidrogen, dan memungkinkan produk akhir ZrO_2 memiliki struktur satu dimensi menyerupai PVA seperti dominan berbentuk menyerupai batang atau aglomerat memanjang. Interaksi lainnya yang mungkin terjadi adalah ikatan kovalen koordinasi antara donor elektron $\ddot{\text{O}}$ dari gugus OH terhadap atom pusat Zr. Pada saat templat PVA yang ditambahkan berlebih, maka kemungkinan bentuk

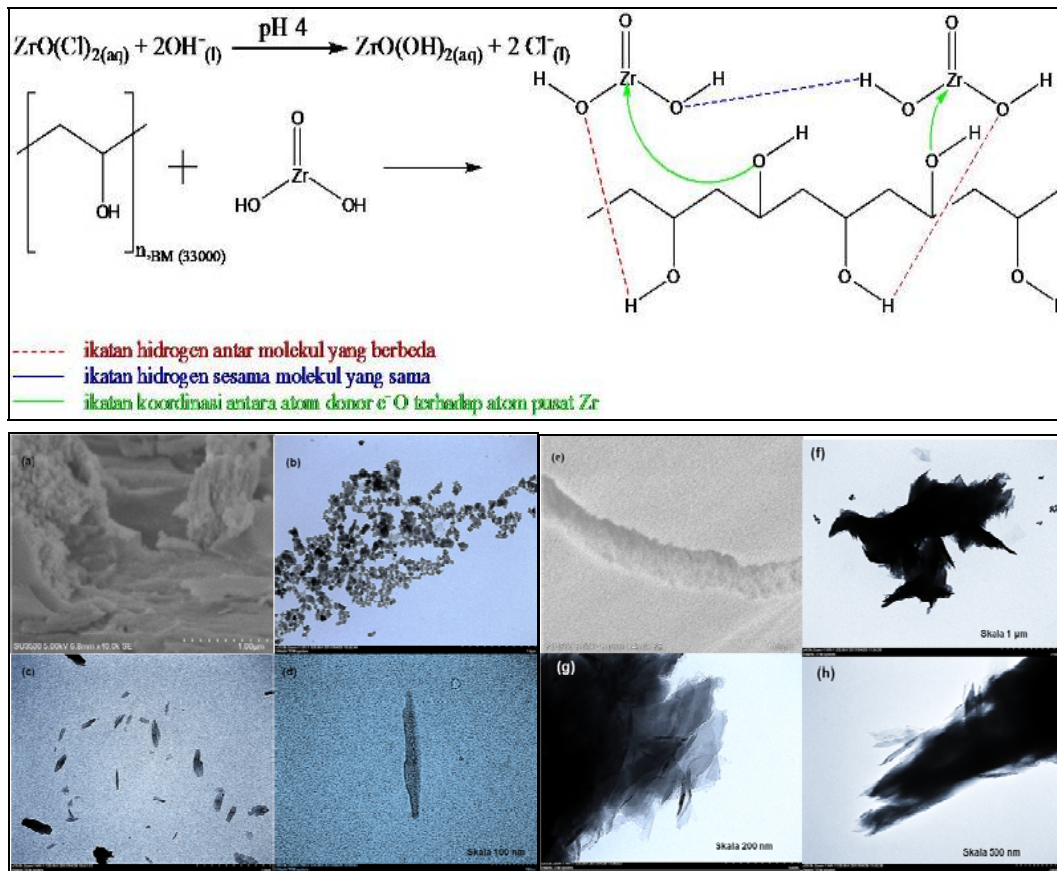
mikrostruktur lapisan-lapisan (layers) ZrO_2 dapat dihasilkan.

Gambar 5 menunjukkan hasil SEM dan TEM nano ZrO_2 dari prekursor ZrOCl_2 yang direaksikan dengan PVA secara stokiometri (5a-d) dan non stokiometri (5e-h). Pada reaksi ZrOCl_2 dengan PVA secara stokiometri bentuk mikrostruktur yang dihasilkan berupa

batang-batang nano dengan diameter 10~100 nm dan panjang 100~500 nm, aglomerat partikel-partikel nano berukuran <100 nm sedangkan reaksi dengan PVA berlebih memperlihatkan terbentuknya partikel berupa lembaran yang menumpuk. Hasil karakteristik mineral dan mikrostruktur ZrO_2 nano berdasarkan jenis prekursor disajikan pada Tabel 1.



Gambar 4. Kemungkinan interaksi antara prekursor Zr(OH)_4 -PVA pada pH 4 (atas) dan mikrostruktur yang dihasilkan: PVA stokiometri (4a-d) dan berlebih (4e-h)



Gambar 5. Kemungkinan interaksi antara prekursor ZrOCl_2 -PVA pada pH 4 (atas) dan mikrostruktur yang dihasilkan: PVA stoikiometri (5a-d) dan berlebih (5e-h)

Tabel 1. Hasil karakteristik mineral dan mikrostruktur ZrO_2 nano berdasarkan jenis prekursor

Prekursor	Reaksi Stokiometri/ Nonstokiometri	Fase ZrO_2 terbentuk	Mikrostruktur	Ukuran butir ZrO_2 terbentuk (nm)
$\text{Zr}(\text{OH})_4$	stoikiometri	tetragonal	batang (nanorod)	$d = 100 \text{ nm}$ $p = 500 \text{ nm}-1\mu\text{m}$
$\text{Zr}(\text{OH})_4$	non stoikiometri	tetragonal	aglomerat memanjang	$< 100 \text{ nm}$
ZrOCl_2	stoikiometri	monoklinik	batang (nanorod)	$d = 10 \sim 100 \text{ nm}$ $p = 100-500 \text{ nm}$
ZrOCl_2	non stoikiometri	monoklinik	aglomerat memanjang lembaran menumpuk	$< 100 \text{ nm}$

IV. KESIMPULAN

ZrO₂ nano telah berhasil disintesis melalui metode templat menggunakan prekursor Zr(OH)₄ dan ZrOCl₂ dan polivinil alkohol sebagai templat atau surfaktan pada suhu 800°C. Hasil sintesis menunjukkan bahwa jenis prekursor mempengaruhi karakteristik daripada mineral dan mikrostruktur ZrO₂ nano yang dihasilkan. Reaksi antara prekursor Zr(OH)₄ dengan polivinil alkohol menghasilkan fasa tetragonal ZrO₂ nano berbentuk batang dengan diameter 100 nm dan panjang 500 nm - 1µm serta bentuk agglomerat memanjang yang terdiri atas partikel-partikel nano dengan ukuran <100 nm. Sementara itu, reaksi antara prekursor ZrOCl₂ dengan polivinil alkohol membentuk fasa monoklinik ZrO₂ nano berbentuk batang-batang dengan diameter 10~100 nm dan panjang 100~500 nm, aglomerasi partikel-partikel nano berukuran <100 nm, dan bentuk lembaran yang menumpuk.

DAFTAR PUSTAKA

1. Mohammed Rafiq Hussain Siddiquia, Abdulaziz Ibrahim Al-Wassila, Abdullah Mohmmmed Al-Otaibib, and Refaat Mohamad Mahfouza, " Effects of precursor
2. Ts. I. Dimitrov, "Synthesis And Structure Of Zircon-Based Ceramic Pigments Containing Mn, Co, And Ni AS Chromophoric Elements", Glass and Ceramics Volume 67, pages 383–385 (2011).
3. Jeffrey W. Fergus, "Zirconia and Pyrochlore Oxides for Thermal Barrier Coatings in Gas Turbine Engines, Metallurgical and Materials Transactions E, Volume 1, pages 118–131 (2014).
4. K.Tahmasebi and M.H.Paydar, "Microwave assisted solution combustion synthesis of alumina–zirconia, ZTA, nanocomposite powder, Journal of Alloys and Compounds, Volume 509, Issue 4, pages 1192-1196 (2011).
5. Alaei, Mahshad, Rashidi, Ali Morad, Bakhtiari, and Iida, "Preparation of High Surface Area ZrO₂ Nanoparticles", Iran. J. Chem. Chem. Eng. Vol. 33, No. 2, (2014).
6. Aysar S. Keiteb, Elias Saion, Azmi Zakaria, and Nayereh Soltani, "

on the morphology and size of zro₂ nanoparticles, synthesized by sol-gel method in non-aqueous medium", Materials Research 15(6): 986-989 (2012).

- Structural and Optical Properties of Zirconia Nanoparticles by Thermal Treatment Synthesis”, Journal of Nanomaterials, Volume 16, (2016).
7. Sailer I., Makarov N.A., Thoma D.S., Zwahlen M., and Pjetursson B.E., “All-Ceramic Or Metal-Ceramic Tooth-Supported Fixed Dental Prostheses (Fdps)? A Systematic Review Of The Survival And Complication Rates. Part I: Single Crowns (Scs)”, Dent. Mater., 31, 603-623 (2015).
8. Azer S.S., Ayash G.M., Johnston W.M., Khalil M.F., and Rosenstiel S.F., “Effect Of Esthetic Core Shades On The Final Color Of IPS Empress All-Ceramic Crowns”, J. Prosthet. Dent., 96, 397-401 (2006).
9. Morton D., Chen S.T., Martin W.C., Levine R.A., Buser D., Consensus And Recommended Clinical Procedures Regarding Optimizing Esthetic Outcomes In Implant Dentistry”, Int. J. Oral. Max. Impl., 29 Suppl, 216 (2014).
10. Paola Palmero, Francis Cambier and Eamonn De Barra, “*Advanced in Ceramic Biomaterials : Materials, Devices, and Challenges*”, Woodhead Publishing, Elsevier Ltd, 2017.
11. Balaji, Siripireddy, Badal Kumar Mandal, Shivendu Ranjan, Nandita Dasgupta, and Ramalingam Chidambaram. "Nano-Zirconia– Evaluation Of Its Antioxidant And Anticancer Activity" Journal of Photochemistry and Photobiology, 170: 125-133. (2017)
12. Fathima, John Bani, Arivalagan Pugazhendhi, and Rose Venis. "Synthesis And Characterization Of ZrO₂ Nanoparticles- Antimicrobial Activity And Their Prospective Role In Dental Care" Microbial pathogenesis 110 245-251 (2017).
13. Xiao-Lin Liu, Iraklis Pappas , Michael Fitzgerald, Ying-Jie Zhu , Matthew Eibling, Long Pan, “Solvothermal Synthesis And Characterization Of ZrO₂ Nanostructures Using Zirconium Precursor”, Materials Letters 64 1591–1594 (2010).
14. Cheng Hu, Jianxun Sun, Cheng Long, Lina Wu, Changchun Zhou, and Xingdong Zhang,” synthesis of nano zirconium oxide and its application in dentistry”, Nanotechnol Rev [8] 396–404 (2019).
15. A. Behbahani, S. Rowshanzamir, A. Esmaeilifar,” Hydrothermal

- Synthesis of zirconia nanoparticles from commercial zirconia”, *Procedia Engineering* 42 992-1003 (2012).
16. Yadian Xie, Duygu Kocaefe, Chunying Chen, and Yasar Kocaefe, “Review of research on template methods in preparation of nanomaterials”, *Journal of Nanomaterials* [8] 1-10 (2016).
 17. A. Huczko, “Template-based synthesis of nanomaterials”, *Appl. Phys. A* 70, 365–376 (2000).
 18. M.A. Shadiya, Nisha Nandakumar, Rani Joseph, and K.E. George, “On the facile polyvinyl alcohol assisted sol-gel synthesis of tetragonal zirconia nanopowder with mesoporous structure”, *Advanced Powder Technology* 28[12] (2017).
 19. Rifki Septawendar, Ahmad Nuruddin, Suhandi Sutardi, Lia ATW Asri, Eneng Maryani, Asep Ridwan Setiawan, and Bambang Sunendar Purwasasmita, “Synthesis of one-dimensional ZrO_2 nanomaterials from $Zr(OH)_4$ precursors assisted by glycols through a facile precursor-templating method”, *Mater. Res. Express* 6 (2019).
 20. Young Min Im, Tae Hwan Oh, Jin Wook Cha, Young Ho Seo, Jun Sung Hwang, Joseph A. Nathanael, Sung Soo Han, and Soon Ho Jang, “Preparation of poly(vinyl alcohol)/ ZrO_2 composite nanofibers via co-axial electrospinning with higher ZrO_2 particle content”, *Fibers and Polymers* , Vol.15, No.10, 2066-2071 (2014)
 21. Rifki Septawendar, Ahmad Nuruddin, Suhandi Sutardi, Eneng Maryani, Lia A. T. W. Asri, dan Bambang Sunendar Purwasasmita, “Low-temperature metastable tetragonal zirconia nanoparticles (NpMTZ) synthesized from local zircon by a modified sodium carbonate sintering method”, *Journal of the Australian Ceramic Society* 54:643–654 (2018).